International Science Journal of Engineering & Agriculture
2022; 1(3): 19-28
https://isg-journal.com/international-science-journal-of-engineering-agriculture/
doi: 10.46299/j.isjea.20220103.2
ISSN: 2720-6319

INTERNATIONAL SCIENCE GROUP

КЕРАМІЧНІ ТЕРМОСТІЙКІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ТИТАНАТУ АЛЮМІНІЮ ДЛЯ АЕРОКОСМІЧНОЇ ТЕХНІКИ

Вячеслав Сироватка[1]
[1]Відділ матеріалознавства та інженерії високостійких поверхневих шарів, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Київ, Україна
ORCID 0000-0001-5034-2656
Електронна адреса: sirov78@ukr.net

Для цитування цієї статті:
Вячеслав Сироватка. Керамічні термостійкі покриття на основі титанату алюмінію для аерокосмічної техніки. International Science Journal of Engineering & Agriculture. Vol. 1, No. 3, 2022, pp. 19-28. doi:10.46299/j.isjea.20220103.2.
Надійшла до редакції: 03 липня 2022 р.; **Схвалено:** 10 липня 2022 р.;
Опубліковано: 01 серпня 2022 р.

Анотація: Розроблено захисні покриття на основі титанату алюмінію Al_2TiO_5, сформовані детонаційно-газовим методом з використанням механічно сплавленого порошку Ti-50Al і ефекту окислювального впливу робочого газового середовища на порошок, що напилюється. Для отримання порошків на основі упорядкованих інтерметалідів необхідна додаткова термічна обробка матеріалів. Проведений аналіз показує, що розглянуте механохімічне перетворення розкриває в основному одну зі сторін процесу, не виключаючи, а взаємно доповнюючи друг друга, та мають ряд загальних черт. Можна однозначно зтверджувати, що в результаті механохімічної взаємодії в приконтактних областях твердого тіла створюється поле напруг та проходить його наступна релаксація. Основними шляхами релаксації напруг можуть бути виділення тепла, утворення дефектів кристалічної будови, утворення нової поверхні, утворення хімічної реакції. Ці процеси протікають в комплексі, однак переваги направлення релаксації залежить як від властивостей, так від умов навантаження. Можна уявити, що при збільшенні потужності механохімічної взаємодії проходить поступовий перехід від релаксації по тепловому каналу к каналам, зв’язаними з накопиченням дефектів кристалічної будови, руйнування та хімічною взаємодією. Таким чином, механоактивація представляє широкі можливості для модифікування процесів фазо- та структуроутворення. Для утворення продуктів механоактивації з заданою структурою та високою продуктивністю властивостей необхідно ретельно контролювати структурний склад шихти. Отримані покриття можуть бути використані для захисту гарячих ділянок аерокосмічної техніки від зносу, ерозії та високотемпературної деградації, можуть використані у соплах ракет, камерах згоряння, лопатках

газотурбінних двигунів. Встановлено, що розроблені покриття можуть бути ефективно використані для підвищення ресурсу роботи деталей машин і механізмів ливарного виробництва, зокрема тих, що контактують з розплавленим алюмінієм.

Ключові слова: титанат алюмінію, термостійке детонаційне покриття, напилення, порошок, частинка

1. Вступ

Велика зацікавленість розробками матеріалів на основі титанату алюмінію (Al_2TiO_5, $Al_2O_3{\cdot}TiO_2$) викликана можливістю одержання термостійкої й жаростійкої кераміки, завдяки низькому температурному коефіцієнту лінійного розширення ($3{\cdot}10^{-7}$-$19{\cdot}10^{-7}$ K^{-1}), високій температурі плавлення 1860 ^{0}C, винятково високому опору термоударам, низькій теплопровідності менше 2 Вт/(м·К) при 1000 ^{0}C, стійкості до розплавлених металів [1]. Порошок титанату алюмінію використовується в кольоровій металургії, при виробництві тиглів, сопел, ковшів, труб тощо.

До найбільш важливих техніко-економічних факторів, що істотно позначаються на вартості, якості і й обсязі промислового використання, насамперед відносяться технологічні проблеми синтезування і збереження через схильність цієї хімічної сполуки до розкладу в температурному інтервалі 900-1300 ^{0}C. Згідно діаграмами стану в системі Al_2O_3-TiO_2 (рис.1) існує подвійна сполука Al_2TiO_5, що стійка лише від 1200 ^{0}C до температури плавлення близько 1850 ^{0}C.

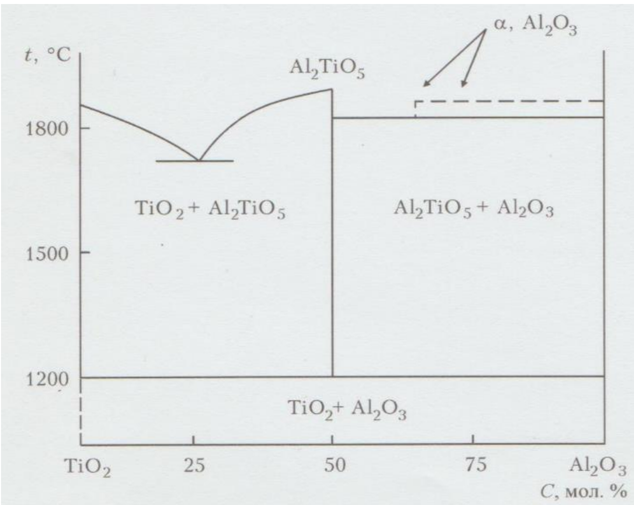


Рис.1. Діаграма стану системи Al_2O_3-TiO_2[1].

Нижче 1200 ^{0}C вона в рівноважних умовах нестійка і зазнає евтектоїдного розпаду на TiO_2 і твердий розчин на основі Al_2O_3 [2]. Кристалічна гратка титанату алюмінію ромбічна, у TiO_2 тетрагональна, а в β-Al_2O_3 гексагональна. Звичайно

титанат алюмінію одержують із суміші порошків оксидів алюмінію і титану з високим ступенем дисперсності тривалим спіканням. Одним із способів отримання стійкого титанату алюмінію полягав у хімічному осадженні відповідних розчинів стехіометричного складу. Осаджені порошки піддавали помелу у планетарному млині, а потім для синтезу титанату прогартовували при температурі 1400 ^{0}C протягом 3 годин. Згідно з іншим способом механохімічним синтезом одержують активовану суміш гідрооксиду алюмінію. В результаті активації гідрогелів алюмінію і титану формуються зв'язки Al-O-Ti. При нагріванні такої суміші утворюється β-Al_2O_3 при температурі 1340 ^{0}C з середнім розміром зерен 10 мкм.

2. Постановка завдання

Метою даної роботи є синтез захисних покриттів – детонаційного, при якому формування матеріалу із часток відбувається внаслідок інтенсивного ударного деформування за умов високошвидкісного нагрівання й охолодження в різних газових середовищах, роблять його особливо перспективним для одержання і збереження метастабільних фаз. Другою умовою синтезування титанату алюмінію за допомогою детонаційного методу є, як було показано вище, застосування активованого механохімічним синтезом вихідного порошку. Таким чином, створюються умови для сполучення процесів синтезування нової умови для сполучення процесів синтезування нової хімічної сполуки та консолідації з нього матеріалу. Серед переваг детонаційного методу слід відзначити можливість формування покриття з мінімальною пористостю, що є необхідною умовою його успішної роботи в хімічно активних середовищах, зокрема, при взаємодії з розплавленими металами. У багатьох випадках для досягнення максимальних міцностних характеристик матеріали, консолідовані з порошків, повинні мати дрібнозернисту структуру. З практики спікання оксидної кераміки відомо, що для досягнення найбільш високої густини (до 99,5% теоретичної густини) консолідованого матеріалу при збереженні дрібнозернистої структури, успадкованої від вихідного порошку, ця повинна вестися при над швидкому нагріванні для заглушення в цей момент процесів поверхневої дифузії [3]. Детонаційне напилення, що за певних умов може розглядатися як аналогічний процес, може забезпечувати виконання і цієї умови.

3. Обґрунтування вибору матеріалів та методів проведення експерименту

Порошок для напилення, отриманий шляхом механохімічного синтезу з елементарних порошків металів [4-10], складався з мікронних часток (рис.2), що являють собою нанокомпозити з розупорядкованою рентгеноаморфною

мікроструктурою, які складаються з нанорозмірних складових у вигляді пересичених твердих розчинів, інтерметалідів оксидів (рис.3).

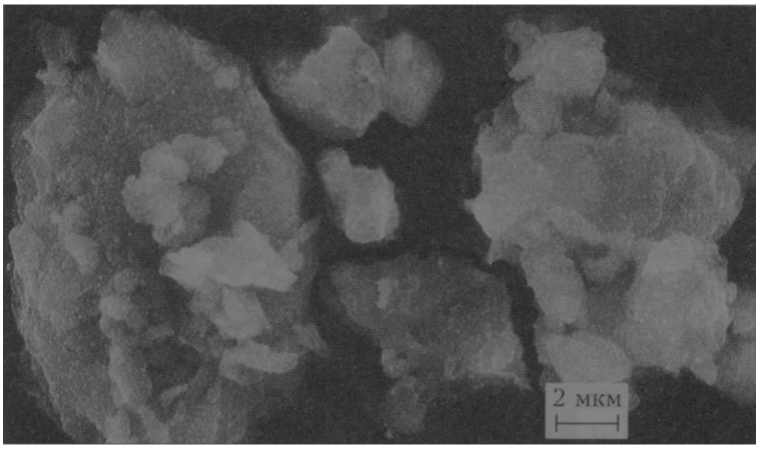


Рис.2. Конгломеровані частки механосплавленого порошку Ti-Al.

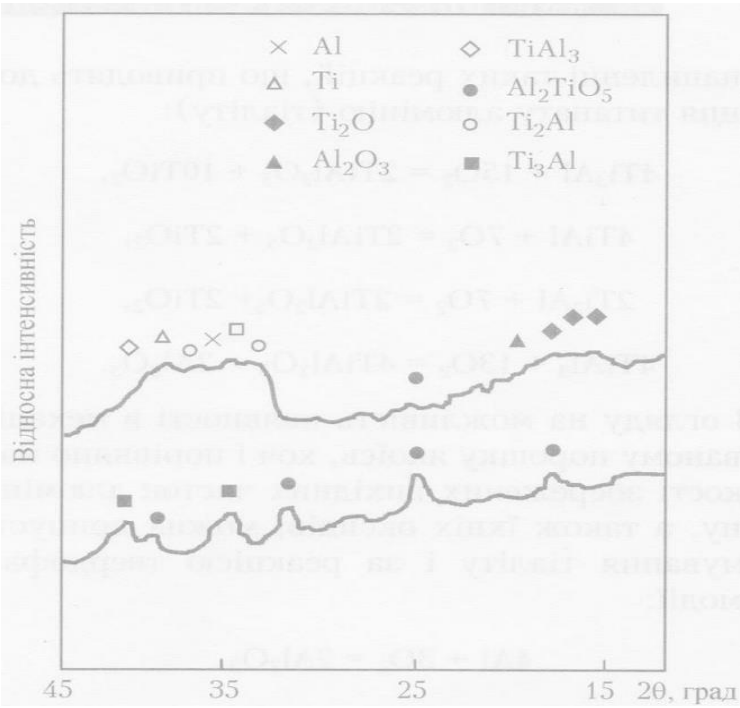


Рис.3. Рентгенівска дифракційна картина порошків та покриттів: 1-порошок, отриманий механічним легуванням; 2-покриття на основі тіаліту.

Напилення покриттів здійснювали за допомогою детонаційно-газової установки „Дніпро-5МА”, розробленої в Інституті проблем матеріалознавства НАН України, в установці як пальний газ використовували суміш ацетилену з киснем (C_2H_2/O_2=1/1,5), а як газ, який транспортує порошок у стовбурі установки в зону дії суміші, що детонує, використовували стисне повітря. За рахунок теплоти, що виділяється при вибуху суміші, відбувалося нагрівання і розгін часток порошку. З огляду на екстремальну хімічну активність і структурно

хиткий стан пластично деформованих дрібнодисперсних часток порошку необхідно дослідити вплив режимів напилення, а саме газового середовища на фазоутворення.

Розподіл елементів у структурі покриття досліджували за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізатора марки „CAMEBAX SX-50”(Франція). Оптичну мікроскопію здійснювали за допомогою мікроскопа „Jenaphot-2000” (Німеччина). Рентгенівські дослідження покриттів виконували за допомогою дифрактометра „ДРОН-3М”(CuK_{α}-випромінювання).

4. Експериментальна частина та обгрунтування отриманих результатів

Зображення структури покриття, напиленого із застосуванням оксидного транспортуючого повітряного середовища у вторинних електронах, свідчать про високий ступінь її однорідності та густини(рис.4,а,б).

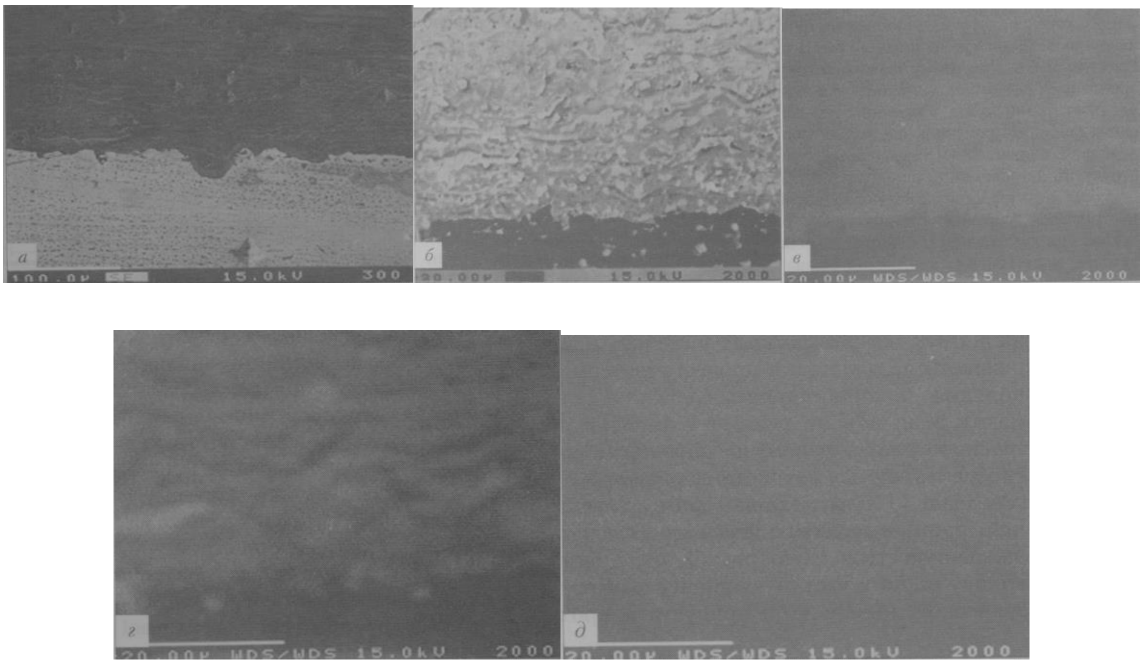


Рис.4. Мікроструктура детонаційного покриття на основі тіаліту: а,б – зображення у вторинних електронах; в-д-рентгенівське випромінення титану (в), алюмінію(г), кисню (д).

При цьому візуально структура зі зробленими інденторними відбитками виглядає переважно з темної фази, у якій присутні тонкі більш світлі хвилясті прожилки, що займають порівняно невелику площу. Їхнє існування характерне для структури детонаційного покриття, оскільки нарощування його товщини здійснюється послідовними пострілами. Зображення структури в рентгенівському випромінюванні так само підтверджують зазначене вище (рис.4,в-г).

Слід відзначити, що умови фазоутворення в розглянутому нами випадку на відміну від рівноважних умов кардинально відрізняються, оскільки в процесі газотермічного напилення використовують частки порошку, що мають різні вихідні розміри і фазовий склад, інтенсивно, але по-різному нагріваються, окислюються і взаємодіють у високотемпературному газовому середовищі. Хоча механізм фазоутворення не ясний, проте, виходячи з фазового складу порошку, що напилюється (див. рис.3,а), і оцінки умов впливу на його частки зовнішніх факторів, можна з високою ймовірністю припустити проходження при напиленні таких реакцій, що приводять до утворення титанату алюмінію(тіаліту):

$$4Ti_3Al+11O_2=2TiAl_2O+10TiO_2 \quad (1)$$

$$4TiAl+7O_2=2TiAl_2O_5+2TiO_2 \quad (2)$$

$$2Ti_2Al+7O_2=2TiAl_2O_5+2TiO_2 \quad (3)$$

$$4TiAl_3+13O_2=4TiAl_2O_5 +2Al_2O_3 \quad (4)$$

З огляду на можливість наявності в механічно легованому порошку якоїсь, хоч і порівняно малої, кількості збережених вихідних часток алюмінію і титану, а також їхніх оксидів, можна припустити формування тіаліту і за реакцією твердофазної взаємодії:

$$4Al+3O_2=2Al_2O_3 \quad (5)$$

$$Ti+O_2= TiO_2 \quad (6)$$

$$Al_2O_3+TiO_2=TiAl_2O_5 \quad (7)$$

Можливе утворення нітридів за рахунок азоту з повітря:

$$Al_2O_3+N_2=AlO_xN_y \quad (8)$$

$$TiO_2+N_2=TiO_xN_y \quad (9)$$

Реакції (1-4) з утворенням тіаліту Al_2TiO_5 можуть перебігати як в одну стадію, так і в дві – з попереднім утворенням оксидів алюмінію і титану. Зазначимо, що реакції представлено в спрощеному варіанті, оскільки потрійна сполука $Ti_xAl_yO_z$ має широку область гомогенності і визначити її точний склад дуже важко. Відомо, що частинки нанодисперсного Al_2O_3 мають високу адсорбційну здатність [11] і можуть виступати як адсорбент для наявного також у великій кількості в потоці часток TiO_2. Висока температура і високий тиск у газовому потоці з частками сприяють протіканню процесів полімолекулярної хемосорбції з утворенням складних оксидних фаз типу тіаліту. Аналізуючи продукти реакцій (1-4), (6), можна припустити наявність деякого надлишку оксиду титану, що залишається в зоні проходження реакцій, який може або зберегтися у вигляді оксиду, або прореагувати з азотом, що знаходиться в повітряному потоці, та утворити оксинітриди чи нітриди титану.

Таким чином, можна вважати закономірним, що фазовий склад матеріалу, який досягає поверхні, що напилюється, включає переважно тіаліт $TiAl_2O_5$, а також оксинітриди титану. Наведена на рис. 4,б рентгенограма зафіксувала, що не покриття, як і очікувалося, за інтенсивністю піків переважно складається з потрійної сполуки, склад якої близький до β-тіаліту Al_2TiO_5, а також оксинітриду TiO_xN_y. Слідів евтектоїдного розпаду тіаліту на Al_2O_3 і TiO_2 виявлено не було, що мабудь, пов'язано з местабільними умовами одержання досліджуваних

покриттів. Зіставлення кривих розподілу елементів на окремій мікроділянці покриття дозволяє зробити висновок про кореляцію між кривими розподілу атомів титану, алюмінію, кисню (рис.5).

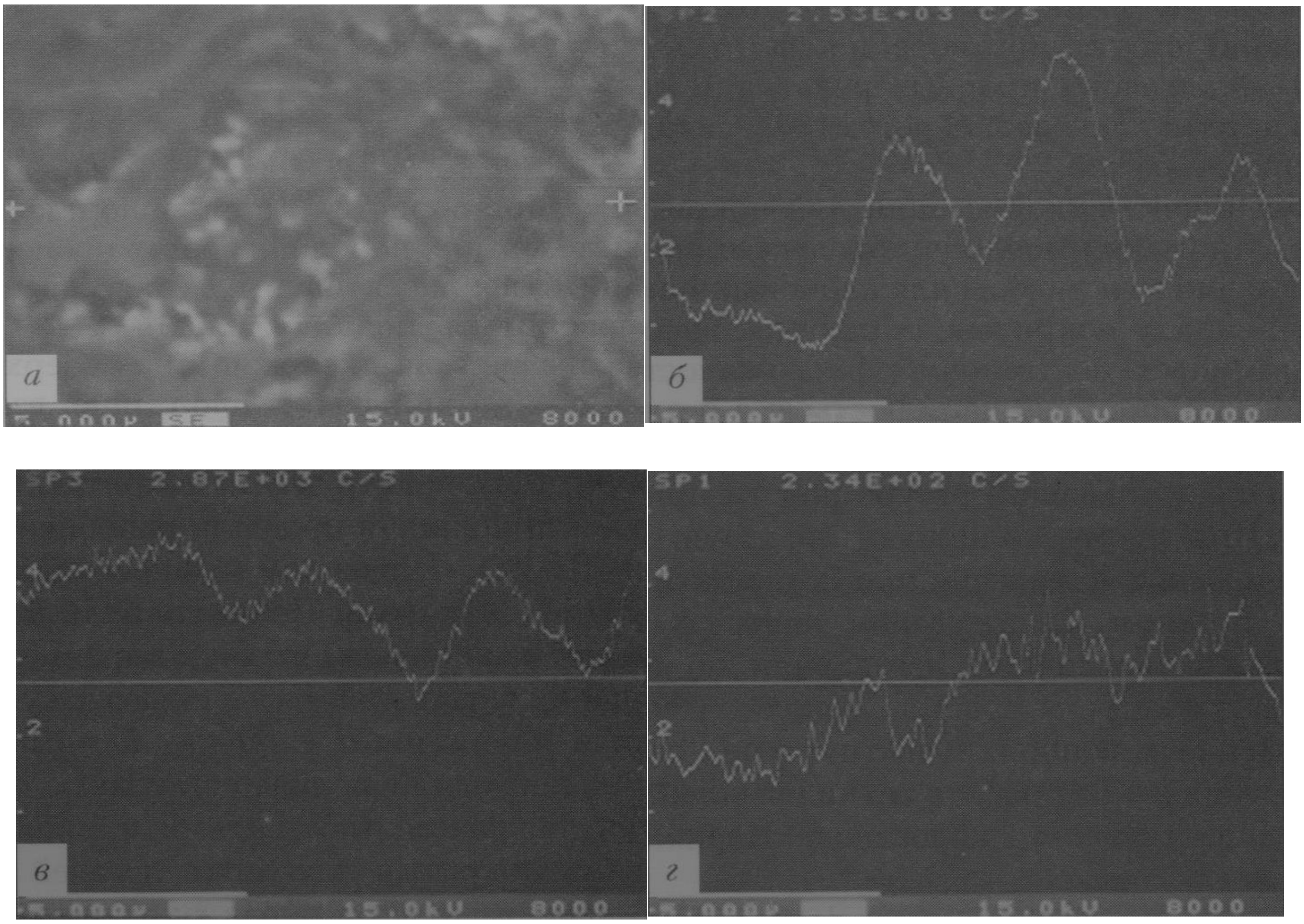


Рис.5. Мікроструктура ділянки покриття на основі тіаліту у вторинних електронах (а) і концентраційні криві розподілу елементів за лініями AlK_α (б), TiK_α (в), OK_α (г).

Пікам максимального вмісту відповідають піки максимального вмісту алюмінію відповідають піки максимального вмісту кисню, що так само свідчить на користь формування в покритті тіаліту з широкою областю гомогенності. В оксидних сполуках, які, як відомо, являють собою зворотні фази впровадження, аніони утворюють щільно упаковану структуру, а іони металу займають міжвузловину. У даному випадку $TiAl_2O_5$ має структуру псевдобрукиту, іони металу знаходяться в октаедричних позиціях і дефіцит іонів одного сорту, наприклад, іонів Ti^{+4}, призведе до збільшення концентрації іонів Al^{+3} і до дефектності кисневої підгратки, тому необхідне збереження електроннейтральності, тобто формула сполуки може бути записана у вигляді $Ti_{1-x}Al_{2+x}O_{5-\delta}$, причому дефектність кисневої підгратки значно нижче, ніж металевої, що в загальному і видбиває характер концентраційної кривої

кисню(рис.5). За розподілом елементів видно, що матеріал можна представити умовно як двофазний, обидві фази є потрійними сполуками. При цьому світла фаза містить надлишок титану, а темна – алюмінію. У літературі є експериментальні підтвердження існування однієї чи кількох сполук типу $Ti_xAl_yO_z$ з приблизним складом Ti-(25-35)Al-(15-20)O[12]. Необхідно відзначити той факт, що в процесі напилення покриттів з механічносинтезованого порошку фазова неоднорідність часток окисненого порошку значною мірою успадковується сформованим з нього покриттям, оскільки більш тонкі частки нагріваються інтенсивно і активно реагують з газовим середовищем. Збільшення кількості кисню в пальній суміші в нашому випадку може бути через застосування повітря як транспортуючого газу, це може приводити до збільшення ступеня нагрівання часток порошку в процесі напилення і їхнього окиснення. До того ж ступінь окиснюваності матеріалу на межі між шарами покриття, звичайно, вище ніж усередині шару.

Оцінюючи швидкість проходження процесів фазоутворення при детонаційному напиленні, можна відзначити той факт, що тверді тіла, піддані впливу вибуху, можуть зазнавати поліморфного фазового перетворення чи сплавлення за проміжок часу менше 10^{-8}с. При цьому в зонах деформації за рахунок дисипації величезної кількості енергії під час ударного навантаження може локально підвищуватися температура до кількох сотень і навіть тисяч градусів [13]. Існує думка, що утворення фізичного контакту в процесі детонаційного напилення головним відбувається за рахунок спільної пластичної деформації часток, що напилюються, і поверхні основи [14]. Виходячи з цього можна стверджувати, що застосування пористих і порівняно пластичних механосинтезованих порошків робить процес їхньої деформації більш ефективним, поводиться подібно в’язкій рідині. При цьому висока густина дислокацій на поверхні часток приводить до збільшення дифузійної взаємодії між контактуючими поверхнями і, отже, до інтенсифікації структуроутворення за рахунок перебігу твердофазних процесів релаксації нерівноважної системи [15] когезії між складовими структури покриття.

5. Висновки

Таким чином, використання для покриттів порошків, отриманих механічним легуванням, відкриває широкі можливості для варіювання не лише фазового складу покриттів за рахунок високої хімічної активності рентгеноаморфного наноструктурного матеріалу, що напилюється, а й для формування оптимальної структури покриття.

Розроблені покриття пройшли виробничу перевірку на ДП ВО „Південний машинобудівний завод” ім. О.М. Макарова. Покриття були напилені на плунжери машини для лиття під тиском, які, звичайно, виготовляються з сірого чавуну. Випробували плунжери d=60мм, L=100 мм з покриттям проводили в ливарному цеху шляхом порівняння їх працездатності з тими, що

використовуються без покриттів для лиття деталей з алюмінію. Встановлено, що деталі із захисними покриттями мають збільшений ресурс роботи приблизно втричі. При цьому поліпшуються умови відновлення зношених плунжерів при їх ремонті.

Застосування наноструктурних активованих механічним легуванням поліфазних порошкоподібних матеріалів дозволяє ефективно впливати на еволюцію їхньої структури і складові в процесі напилення і робить технологію більш універсальною і керованою. Нерівнозначні температурно-часові умови фазоутворення при напиленні покриття дозволяють не лише одержувати метастабільні фази, а й розширяють їхнє стабільне існування. При використанні механічно легованого порошку Ti-50Al можна сформувати покриття на основі Al_2TiO_5 при окислювальному впливові робочого газового середовища на порошок, що напилюється. Розроблені покриття можуть ефективно використовуватися для підвищення ресурсу роботи деталей машин і механізмів ливарного виробництва, зокрема тих, що в процесі роботи контактують з розплавленим алюмінієм.

Посилання:

[1] Бобкова Н.М., Силич Л.М. Термостойкая керамика и стеклокерамика на основе титана алюминия // Журн. Всерос. хим. общ-ва им. Д.Н. Менделеева.- 1991.-36.-№5.-с.564-569.
[2] Сравнение зольгель и механохимического способов получения дисперсного Al_2TiO_5 // Л.Г. Каракчнев, Е.Г. Аввакумов, О.Б. Винокурова и др. // Химия в интересах устойчивого развития.- 2001.-№9.-с.27-31.
[3] Скороход В.В. Спекание порошковых материалов при электротермическом плазменном и лазерном нагреве. // Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. – К.: Наук. думка, 1998.-с.228-248.
[4] Механохимический синтез, структура и свойства сплавов на основе системы Ti-Al // В.Е. Оликер, В.Е. Кресанов, В.Л. Сироватка и др.// Порошковая металлургия.- 2003.-№1/2.-с.43-56.
[5] В.А. Барабаш, А.И. Демидик, В.Л. Сироватка, М.С. Яковлева, И.И. Тимофеева, М.А. Васильковская, К.Н. Гальцов, А.А. Бондаренко, А.Е. Терентьев, А.Д. Костенко. Влияние методов нанесения покрытий на свойства материалов на основе алюминидов титана. - Порошковая металлургия.– 3/4. – 2016. – с.142-147.
[6] В.Л. Сироватка, И.И. Тимофеева, М.А. Васильковская, М.С. Яковлева. Исследование возможности получения порошков алюминидов железа и их легирования механохимическим синтезом. – Веснiк Гродзенскага дзержанага унiверситэта iмя Янкi Купалы, Серiя 6. Тэхнiка. Том 6, №1 – 2016.-с.21-31.
[7] Гогаев К.А., Барабаш В.А., Демидик А.Н., Сироватка В.Л. Спеченные высокотемпературные подшипники скольжения на основе хрома. Насосы и оборудование. - №4/5 – 2017.- с. 28-29.

[8] Binary alloy phase diagrams // ed T.Massalski - American Society for Metals- Metals Park, Ohio 44073 - 1986 - v.1 – p. 1273.
[9] M.M.Rajath Hegde, A.O. Surendranatha. Phase transformation, structural evolution and mechanical properties Fe-Al intermetallics // Порошковая металлургия –2009 - № 11/12 – с. 37- 50.
[10] D. Oleszar, P.H. Shingu. Mechanical alloying in the Fe-Al system //Materials Science and Engineering, -1994. - A181/A182- p. 1217-1221.
[11] Каррол-Порчинский Ц. Материалы будущего. Термостойкая и жаропрочные волокна и волокнистые материалы: Пер. с англ.- М.:Химия, 1966.- 238с.
[12] Oxidation and protection of γ-titanium aluminides / M.P. Brady, W.J. Brindley, J.L. Smailec et al.// JOM.-1996.-November.-P.46-50.
[13] Грейди Д. Фазовое превращение при ударном нагружении / Диаграммы фаз в сплавах: Пер. с англ., под ред. Л.Бенетта, Т. Массалски, Б. Гиссена.-М: Мир, 1986.-с.272.
[14] Зверев А.И., Шаривкер С.Ю., Астахов Е.А. Детонационное напыление покрытий.- Л.: Судостроение,1979.-232с.
[15] Скороход В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. - Киев: Наук. думка,1990.-248с.